

INFORMACION

Sobre la caracterización mineralógica de la bismutita de Oliva de la Frontera (Badajoz).

Por M. J. LISO (*), A. LA IGLESIA (**) y M. A. RODRIGUEZ (*)

1. INTRODUCCION

La bismutita es un mineral secundario procedente de la alteración, en condiciones de superficie, de la bismutina (Bi_2S_3), bismuto nativo, aikinita (PbCuBiS_3), tetradimita (BiTe_2S) y otros minerales primarios de bismuto. A menudo aparece como pseudomorfa de tales minerales. Se encuentra en la zona de oxidación de venas hipotermales que contengan minerales de bismuto, apareciendo asociada a: sille-rita, malaquita, cerusita, pucherita, mixita, arsenobismita y limonita.

La composición química del mineral es oxicarbonato de bismuto, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, aunque presenta sustituciones isomórficas de bismuto por plomo, cobre, hierro y calcio. Cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial 4/mmm, con parámetros de celdilla 3.859 y 13.658 KX (PALACHE et al., 1960).

CALDERON (1910) cita la presencia de bismutina en Conquista y Ventas de Azuel (Córdoba) en yacimientos de cuarcitas bismutíferas acompañando al bismuto nativo. También en la sierra de Baza (Granada) acompañando a limonita y pseudomorfa con bismutina. BLAS (1951) cita ejemplares de bismutita en Ronda, Baza y Conquista, y bismutita telurífera

en Oliva de la Frontera (Badajoz). SOS Y BAINAT (1962) cita como minerales de bismuto a la bismita ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en el Valle de la Serena, Trujillo y Mérida, sin hacer referencia a la bismutita. GALAN y MIRETE (1979) citan la aparición de bismutita asociada a bismuto nativo en Ventas de Azuel y otras localidades del batolito de los Pedröches (Córdoba) y en Estepona (Málaga). Asociada a bismutina en la Sierra de Baza (Granada) y asociada a scheelita en Oliva de la Frontera. En el libro de la Minería de Extremadura de la Junta de Extremadura (1987) se cita bismutina en San Nicolás del Valle de la Serena y en Oliva de la Frontera pero no se menciona la existencia de bismutita en Extremadura.

La zona de Oliva de la Frontera-Zahínos, está situada al SO de la provincia de Badajoz en el flanco meridional del anticlinorio de Olivenza-Monesterio, en la zona da Ossa-Morena (suroeste del Macizo Ibérico).

La mina «Mari Juli», donde aparece el mineral, se encuentra a unos dos kilómetros de Oliva de la Frontera en dirección a Zahínos. Esta mina está formada por filones estrechos y con poca continuidad, con mineralizaciones de cuarzo-wolframio-bismuto-oro, en los que se han datado los siguientes minerales: cuarzo, turmalina, mica, wolframita, sheelita, oro nativo, magnetita, oligisto, bismutina, malaquita y azurita (Junta de Extremadura, 1987).

(*) Area de Mineralogía. F. de Ciencias. UNEX. Badajoz.
(**) Instituto de Geología Económica. CSIC. F. Ciencias Geológicas. UCM. Madrid.

2. CARACTERIZACION DEL MINERAL

El espécimen estudiado es fibroso, alternando fibras de color verde, gris y amarillo (fig. 1). Es un mineral blando $H=3$, pesado $G=7$ y fácilmente fusible.

2.1. Análisis químico

Para la puesta en solución de las muestras se ha empleado el reactor a presión Perkin-Elmer con una mezcla de HCl y HNO_3 concentrados, durante media hora a $120^\circ C$. También se ha realizado la disgregación de las muestras utilizando la fusión con metaborato de litio (INGAMELLS, 1970).

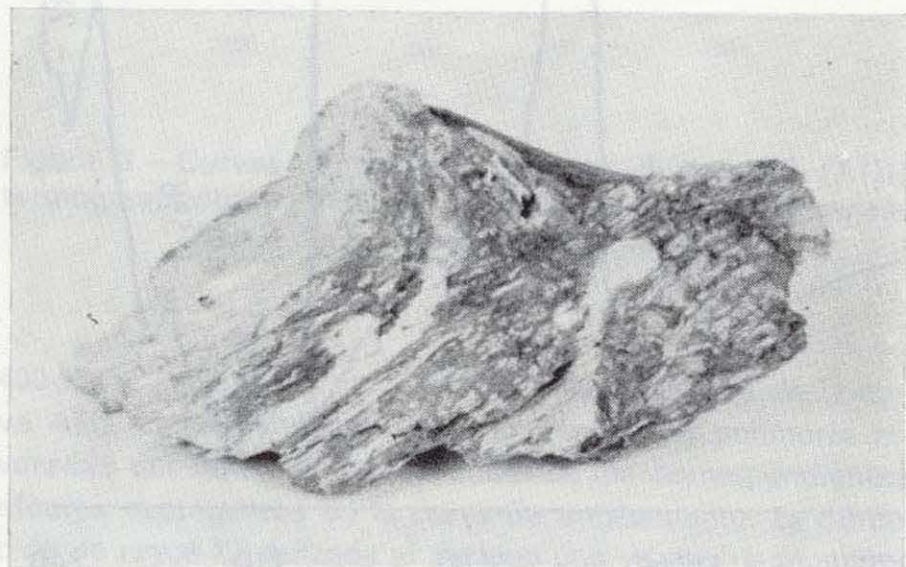


Figura 1.—Aspecto de un agregado fibroso de bismutita de Oliva de la Frontera (Badajoz).

La estimación cuantitativa de cobre, hierro y calcio, se ha realizado en espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer, usando llamas de aire-acetileno. Los contenidos de bismuto y telurio se han obtenido también por espectrofotometría de absorción atómica utilizando en este caso un sistema de generación de hidruros. La determinación de carbonatos se ha realizado por volumetría de retroceso (CASARES, 1963). Los resultados del análisis químico se presentan en la tabla I.

La fórmula cristaloquímica calculada para el mineral es la siguiente: $Bi_{1.948}Cu_{0.045}Fe_{0.013}Te_{0.005}Ca_{0.071}CO_3O_2$.

TABLA I
Análisis químico de la bismutita
de Oliva de la Frontera (Badajoz)

Bi_2O_3	89,36 %
CuO	0,74 %
Fe_2O_3	0,23 %
TeO_2	0,22 %
CaO	0,81 %
CO_2	8,42 %
H_2O	0,01 %
TOTAL	99,79 %

2.2. Difracción de rayos X

El estudio por difracción de rayos X se ha realizado en un difractómetro Philips, modelo PW 1.729, provisto de monocromador, usando radiación $Cu K_\alpha$, contador proporcional y una velocidad de goniómetro de $1^\circ/\text{minuto}$.

Los valores de los espaciados interplanares experimentales y calculados, los índices de Miller de las reflexiones y las intensidades relativas de las mismas se presentan en la tabla II. Los valores de los espaciados medidos se ajustan perfectamente a los de la ficha 25-1464 del fichero ICPDS de difracción de rayos X, correspondiente a la bismutita Marropino Mine, Zambesia, Mozambique. Empleando el ajuste de mínimos cuadrados, se han calculado los siguientes parámetros celdilla: $a=b=3.868 \pm 0.011 \text{ \AA}$ y $c=13.699 \pm 0.012 \text{ \AA}$, en perfecto acuerdo con los de PALACHE et al. (1960) ($1KX=1.00202 \text{ \AA}$). A partir de estos datos, se puede calcular un valor para el volumen de celdilla de $204.957 \pm 0.034 \text{ \AA}^3$, considerando dos grupos $Bi_2O_2CO_3$ por celdilla unidad, se ha calculado un valor para la densidad del mineral de 8.256.

TABLA II
Difracción de rayos X de la bismutita
de Oliva de la Frontera (Badajoz)

d A exp.	I/I ₀	h k l	d A cal.
6.8584	37	002	6.850
3.7168	33	101	3.723
3.4253	24	004	3.425
2.9512	100	103	2.952
2.7378	37	110	2.735
2.5418	5	112	2.540
2.2829	18	006	2.283
2.1370	19	114	2.137
1.9345	22	200	1.934
1.8642	5	202	1.861
1.7505	21	116	1.752
1.7165	9	211	1.716
1.6821	5	204	1.684
1.6180	20	213	1.618
1.4772	7	206	1.476
1.4172	6	109	1.416
1.3682	5	001	1.370

2.3. Espectroscopía de infrarrojo

El estudio de absorción en el infrarrojo se ha realizado en un equipo Midac Corporation, modelo FT-IR, usando la técnica de la pastilla de KBr (0,5 mg. de muestra mezclada con 250 mg. de KBr). El espectro de infrarrojo del mineral se presenta en la figura 2.

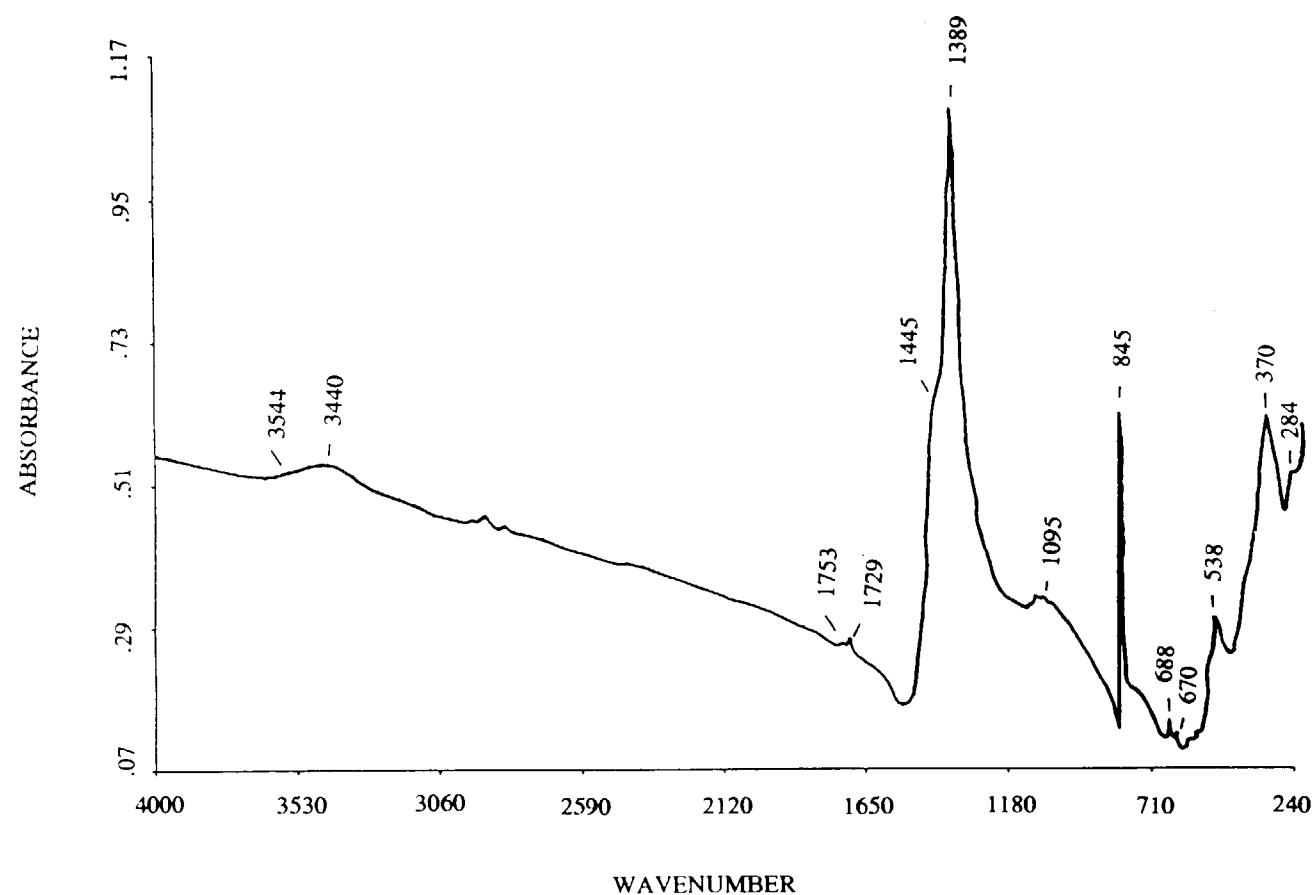


Figura 2.—Espectro de infrarrojo de la bismutita.

Las diferentes bandas se han asignado según el siguiente esquema:

- Banda amplia de gran intensidad a 1389 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de tensión asimétrica del ión CO_3^{2-} .
- Banda muy débil a 1095 cm^{-1} , que corresponde a vibración de tensión simétrica del ión CO_3^{2-} .
- Banda aguda de intensidad media a 845 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de deformación fuera del plano del ión CO_3^{2-} .
- Bandas muy débiles a 688 y 670 cm^{-1} , que corresponden a la vibración de deformación en el plano del ión CO_3^{2-} .
- Un triplete formado por la banda de intensidad media a 538 , 370 y un hombro a 284 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de tensión del enlace Bi-O.
- Finalmente, las pequeñas bandas, muy débiles, a 3440

y 1729 cm^{-1} , se deben al agua de hidratación del KBr, utilizado en la fabricación de las pastillas.

2.4. Estudios térmicos

El estudio térmico se ha realizado en un equipo Stanton 780, usando 10 mg. de muestra, caolín calcinado como sustancia de referencia y una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{minuto}$.

Los diagramas de análisis térmico diferencial (ATD), termogravimetría (TG) y termogravimetría diferencial (DTG), aparecen en la fig. 3.

En la curva de ATD se aprecian cuatro efectos endotérmicos a las temperaturas de 409 , 436 , 680 y 715°C . Los dos primeros efectos corresponden a la descomposición del mineral y posterior eliminación del CO_2 , como justifica la pérdida de peso de un $7,71$ por 100 de la curva termoponderal y por el amplio efecto de la curva DTG en la región

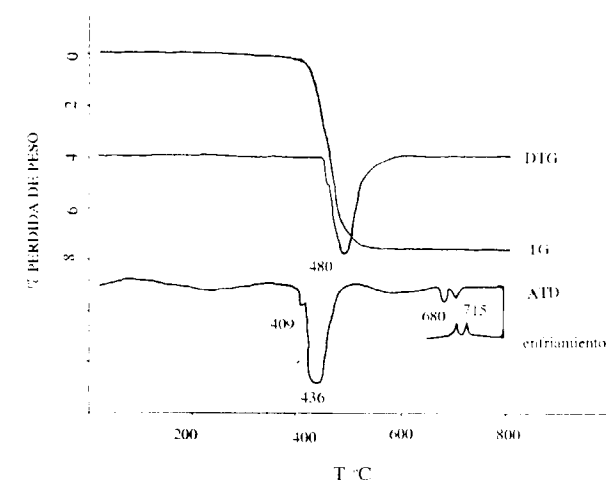


Figura 3.—Curvas de análisis térmico diferencial (ATD), termogravimétrico (TG) y termogravimetría diferencial (DTG) de la muestra de bismutita.

$400\text{--}550^\circ\text{C}$. Los dos últimos efectos endotérmicos de la curva ATD, corresponden a una transformación polimorfa reversible del Bi_2O_3 , ya que se obtienen los correspondientes efectos exotérmicos en la curva de enfriamiento. La difracción de rayos X realizada al residuo una vez enfriado, muestra que corresponde a la fase cristalina $\gamma\text{ Bi}_2\text{O}_3$. En líneas generales el diagrama de ATD es semejante al publicado por BECK (1950) de muestras de bismutita procedentes de Nuevo Méjico.

3. CONCLUSIONES

El análisis químico de la muestra procedente de la mina «Mari Juli» de Oliva de la Frontera (Badajoz) revela que se trata de un carbonato de bismuto, anhidro, con pequeñas sustituciones de bismuto por cobre, hierro, telurio y calcio.

Los valores de los espaciados interplanares determinados por difracción de rayos X de la muestra se ajustan perfec-

tamente a los de la ficha 25-1464 del fichero ICPDS, correspondiente a una bismutita de Zambesia, Mozambique.

Los parámetros calculados para la celdilla unidad son:

$$a=b=3.868\pm0.011\text{\AA} \text{ y } c=13.699\pm0.012\text{\AA}.$$

El espectro de IR, presenta bandas de absorción típicas de los carbonatos, y las correspondientes vibraciones del enlace Bi-O.

En los diagramas del análisis térmico se aprecian cuatro efectos endotérmicos, dos primeros debidos a la rotura de la estructura cristalina y eliminación consecuente del CO_2 , a 409 y 436°C y otros dos efectos a $680\text{--}715^\circ\text{C}$ que corresponden a una transformación polimórfica reversible del Bi_2O_3 .

BIBLIOGRAFIA

- BECK, C. W (1950): *Differential thermal analysis curves of carbonate minerals*. Am. Min., 35, 985-1013.
- BLAS, L. (1951): *Minerales de bismuto españoles*. Ion, V, 53, 743-785.
- CALDERON, S. (1910): *Los minerales de España*. Tomo II. Imp. Eduardo Arias, Madrid, 562 pp.
- CASARES GIL, J. (1963): *Tratado de análisis químico*. Tomo II, 8 edic. Artes Gráficas. Madrid. 266-268.
- GALAN, E., y MIRETE, S. (1979): *Introducción a los minerales de España*. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía. IGME. Madrid, 420 pp.
- INGAMELLS, C. O. (1970): *Lithium metaborate Flux in silicate analysis*. Anal. Chim. Acta. 52, 323-334.
- JUNTA DE EXTREMADURA (1987): *La Minería en Extremadura*. Conserjería de Industria y Energía, 88-89.
- PALACHE, C.; BERMAN, H., and FRONDEL, C. (1960): *The system of Mineralogy of Dana*. 7th Edition. Vol. II. John Wiley. New York, 1224 pp.
- SOS BAYNAT, V. (1962): *Minerales de Extremadura*. Bol. Geol. Min., tomo LXXIII, 101-102.